Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester

von Ferd. C. Meyer

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock · 1900

Ueber die
Einwirkung von Phenylisocyanat
auf
Aminocrotonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ferd. C. Meyer

aus Hannover.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1900.

Ref. Herr Prof. Dr. Michaelis.

Dem

Andenken seiner Mutter

gewidmet

vom Verfasser.

Inhalt.

Einleitung und theoretischer Teil.
Experimenteller Teil:

I. Darstellung des Ausgangsmaterials,
   1. des Aminocrotonsäureesters,
   2. des Phenylisocyanats.

II. Darstellung der Kondensationsprodukte aus Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester.
   1. des bei 120—125° schmelzenden Körpers,
   2. des bei 80—90° schmelzenden Körpers.

III. Darstellung des Phenylmethyluracils.

IV. Untersuchung des bei 120—125° schmelzenden Körpers,
   1. die Einwirkung von Alkali:
      a. in wässeriger Lösung,
      b. in alkoholischer Lösung.
   2. Die Einwirkung von conc. Salzsäure.
   3. Die Einwirkung von conc. Schwefelsäure. Der bei 56—57,5° schmelzende Körper.
   4. Die Einwirkung höherer Temperaturen.

V. Untersuchung des bei 80—90° schmelzenden Körpers.
   1. die Einwirkung von Wasserdampf,

2. die Einwirkung von Alkali,
   a. in wässeriger Lösung,
   b. in alkoholischer Lösung.
3. die Einwirkung von conc. Salzsäure.
4. die Einwirkung von conc. Schwefelsäure.

VI. Vergleichende Untersuchungen des von R. Behrend dargestellten isomeren Kondensationsproduktes aus Phenylharnstoff und Acetessigester.

VII. Untersuchung des Phenylmethyluracils.

Einleitung und theoretischer Teil.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Robert Behrend anstellte, sollten zunächst mit dazu beitragen, die Stellung des Methyls in dem von Behrend[1] dargestellten Dimethyluracil durch eine zweckentsprechende Synthese zu ermitteln.

Da das Dimethyluracil in Methylnitrouracil übergeführt werden kann[2] (analog der Bildung von Nitrouracil aus Methyluracil[3]), einen Körper, welcher W. von Loeben[4] zur Darstellung seiner δ-Methylharnsäure gedient hat, so würde damit die noch fragliche Stellung des Methyls in der letzteren Verbindung sicher bestimmt sein.

Es gewinnt die Lösung dieser Frage besonders dadurch an Bedeutung, dass neuerdings durch die wertvollen Arbeiten von Emil Fischer[5], welche er jetzt

[1]) Ann. **253**, 65.

[2]) Privatmitteilung von Behrend; nach Abfassung dieser Arbeit veröffentlicht. Ann. **309**, 260.

[3]) Ann. **251**, 239.

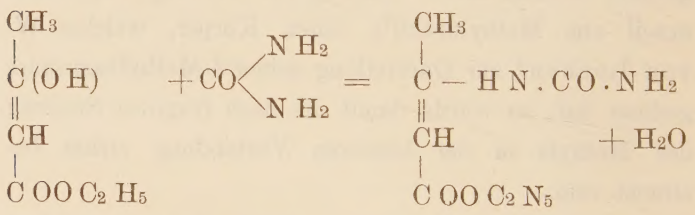
[4]) Ann. **289**, 181.

[5]) Ber. **32**, 435.

in seiner Abhandlung: „Synthesen in der Puringruppe“ zusammengestellt hat, die Konstitution der vier theoretisch möglichen Monomethylharnsäuren bestimmt ist. Es wird von Fischer angenommen, dass die δ-Methylharnsäure, welche mit keiner der ersteren identisch ist, ein fünftes Isomere darstellt und wahrscheinlich das Methyl an derselben Stelle enthält, wie die als 3-Monomethylharnsäure bezeichnete Verbindung.[1]

Zur leichteren Orientierung sei mir gestattet, an dieser Stelle nochmals auf die grundlegenden Arbeiten kurz zurückzugreifen.

Wie Behrend in seiner Arbeit „Methyluracil und dessen Derivate, Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester“ gezeigt hat, entsteht durch Kondensation von Acetessigester mit Harnstoff unter Wasseraustritt β-Uramidocrotonsäureester:

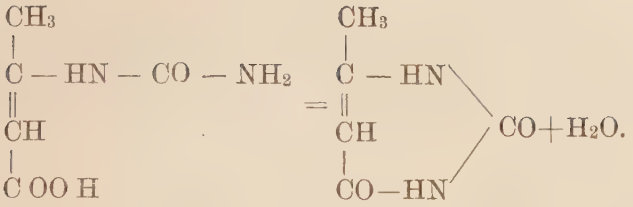


Die durch Verseifung mit Alkalien daraus erhaltene Carbonsäure spaltet, aus ihren Salzen frei gemacht, sofort Wasser ab und geht in Methyluracil über:

---

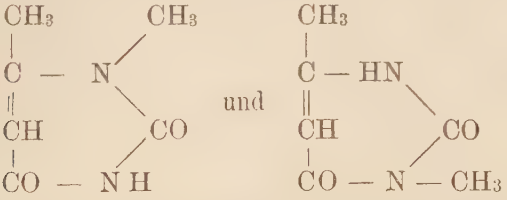
[1]) Diese Ansicht ist inzwischen von Fischer bestätigt worden, während Behrend und Dietrich auf Grund ihrer Versuche zu dem Schluss kommen, dass die δ-Methylharnsäure als 1-Methylharnsäure aufzufassen ist. Ann. **309**, 260.

[2]) Ann. **229**, 5.



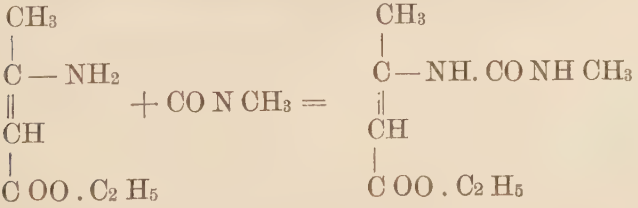
Wie dann die weiteren Arbeiten von Behrend und Hoffmann[1] ergeben, erhält man aus Kaliummethyluracil und Jodmethyl bezw. Brommethyl, neben Trimethyluracil ein bei 219° schmelzendes Monomethylderivat, das Dimethyluracil.

Wie bereits erwähnt, ist in dieser Verbindung die Stellung des Methyls unbekannt, sodass folgende Konstitutionsformeln in Betracht kommen können:



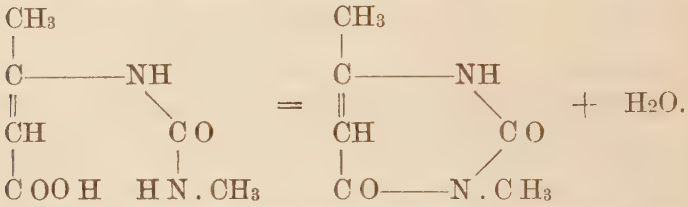
Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtigte ich, ein Dimethyluracil darzustellen, dessen Konstitution aus der Synthese eindeutig hervorgeht.

Es sollte versucht werden, durch Kondensation von Methylisocyanat und p-Amidoacetessigester ein Additionsprodukt im Sinne folgender Gleichung zu gewinnen:



[1]) Anm. **229**, 22 u. **253**, 67, 73.

Durch Verseifung dieses Kondensationsproduktes sollte, voraussichtlich einer spontanen Wasserabspaltung, dann weiter das gewünschte Dimethyluracil entstehen.



Zur Orientierung wurde zunächst anstelle von Methylisocyanat mit Phenylisocyanat kondensiert, da hier ein bequemeres Ausgangsmaterial vorlag und auf leichtere Isolierung der Produkte zu rechnen war.

Die damit erhaltenen Resultate boten nun Interessantes genug, um bei diesem ersten Teile der Arbeit eingehender zu verweilen und das eigentliche Ziel vorerst nicht weiter zu verfolgen.

Die Kondensation von Aminocrotonsäureester mit Phenylisocyanat verläuft glatt beim Zusammenbringen in ätherischer Lösung, am besten in der Wärme.

Dabei entstehen zwei Verbindungen, denen beide die erwartete Zusammensetzung $C_{13}H_{14}N_2O_3$ zukommt und die bei den Molekulargewichtsbestimmungen Zahlen geben, welche dem für obige Formel berechneten Molekulargewichte 248 sehr nahe kommen, in ihren Eigenschaften aber total verschieden sind.

Die aus dem Reaktionsprodukt sich bald ausscheidende, in Aether schwer lösliche Substanz schmilzt

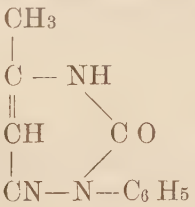
zwischen 120—125°, während die in Aether leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 80—90° aus den Rückständen der ätherischen Mutterlaugen durch Umkrystallisieren aus Petroläther gewonnen werden kann.

Eine absolut vollständige Trennung der beiden Substanzen war nicht durchführbar. Der bei 120 bis 125° schmelzende Körper ist frei von der isomeren Verbindung zu erhalten, während das Verhalten dieser letzteren gegen Reagentien auf eine geringfügige Verunreinigung durch den ersteren Körper schliessen lässt. Dadurch lässt sich auch wohl der unscharfe Schmelzpunkt des zweiten Körpers erklären, welcher trotz wiederholten Umkrystallisierens keine engere Begrenzung zeigte.

Nur die bei 80—90° schmelzende Substanz lässt sich durch Verseifung mit Wasser oder wässerigem Alkali in das bei 240—246° schmelzende Phenylmethyluracil

$$C_{13}H_{16}N_2O_3 = C_2H_6O + C_{11}H_{10}N_2O_2$$

überführen, dem nach der Synthese die Konstitutionsformel



zukommt.

Durch Verseifen mit alkoholischem Alkali entsteht derselbe Körper; ein Teil des Esters erleidet hierbei aber weitergehende Spaltung. Als Spaltungsprodukte können hier nachgewiesen werden: Kohlensäure, Ammoniak und Anilin.

Der isomere bei 120—125° schmelzende Körper wird durch heisses Wasser nicht angegriffen, zerfällt aber bei der Behandlung mit wässerigem oder alkoholischen Kali völlig und zwar unter Abspaltung von CO_2, NH_3 und $C_6H_5 . NH_2$.

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure werden beide Körper vollständig zersetzt und als Produkte dieser Aufspaltung sind ebenfalls CO_2, NH_3 und $C_6H_5NH_2$ deutlich nachweisbar.

Total verschieden verhalten sie sich dagegen zu conc. Schwefelsäure. Durch Eintragen des Körpers vom Schmp. 120—125° in conc. Schwefelsäure und Verdünnen der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit mit Wasser entsteht ein neuer bei 56—57,5° schmelzender Körper von ganz anderen Eigenschaften und vollständig anderer Zusammensetzung.

Die Elementar-Analyse dieses Körpers führte zur Aufstellung der Formel $C_{13}H_{15}NO_3$.

Aus der bei 80 - 90° schmelzenden Substanz konnte jener Körper nicht gewonnen werden; es trat fast vollständige Zersetzung ein.

Durch das Verhalten zu Salzsäure, sowie durch ihre gut ausgebildeten Krystallformen unterscheiden sich die beiden erhaltenen Kondensationsprodukte von einem dritten isomeren Körper, welcher von Behrend[1] durch Kondensation von Phenylharnstoff und Acetessigester gewonnen wurde.

---

[1]) Ann. **233**, 1.

Bei der Zersetzung dieses, ein dickflüssiges Oel darstellenden Körpers, durch Erhitzen mit Salzsäure, bildet sich neben anderen Spaltungsprodukten — CO_2, $C_6H_5NH_2$, C_3H_6O, C_2H_6O — in reichlicher Menge Phenylurethan.

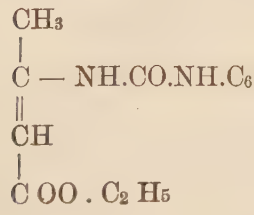
Unter den Spaltungsprodukten der beiden von mir erhaltenen Isomeren war Phenylurethan nicht aufzufinden. Anderseits gelang es Behrend nicht, seinen aus Phenylharnstoff und Acetessigester erhaltenen Körper in Phenylmethyluracil überzuführen.

Eine Umwandlung der einen Verbindung in die andere wurde nicht beobachtet.

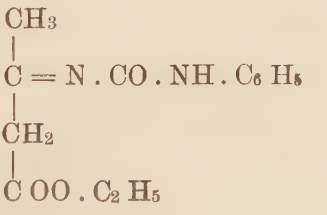
Worauf die Isomerie der zwei bezw. drei Körper beruht, bleibt noch zu erklären.

Entweder könnte dieselbe durch räumliche Verschiedenheit bedingt sein, wie solche für ähnliche Stickstoffverbindungen durch eine Reihe interessanter Arbeiten von A. Eibner[1], Rich. Möhlau[2], W. von Miller und J. Plöchl[3], A. Hantzsch und E. von Hornbostel[4] angenommen und zum Teil auch experimentell nachgewiesen ist, oder auf Strukturverschiedenheit im Sinne der Formel:

I.



II.

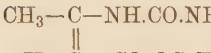


[1]) Ber. **27**, 1296 und Ann. **302**, 325.
[2]) Ber. **27**, 3376.
[3]) Ber. **29**, 1462 und 1729.
[4]) Ber. **30**, 3003.

Jedenfalls geht aus der Synthese hervor, dass der bei 125° und der bei 80—90° schmelzende Körper das Phenyl an das nicht mit dem Rest des Acetessigesters verbundene Stickstoffatom geknüpft enthalten.

Ist die Verschiedenheit durch Stereoisomerie bedingt, so kämen, je nachdem man die Verbindungen als Derivate des Aminocrotonsäureesters (Nr. I), oder des Imidobuttersäureesters (Nr. II) ansieht, noch folgende Formeln in Betracht, von welchen 1a und 1b die Cis- und Trans-Configurationen des ersten und 2a und 2b die Syn- und Anti-Konfigurationen des zweiten Esters bezeichnen würden.

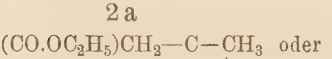
1a



oder

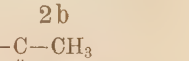
1b

2a



oder

2b

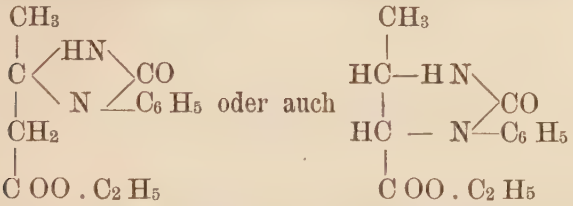


Nach den von genannten Forschern gemachten Beobachtungen wäre aber in beiden Fällen eine leichtere Verwandelbarkeit der Körper in einander zu erwarten, und steht das Fehlen solcher Erscheinungen den vorstehend erörterten Auffassungen noch entgegen.

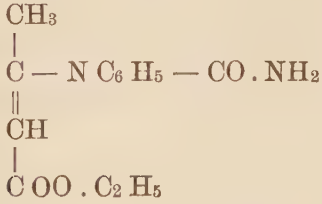
In diesem Falle würde man dem bei 80—90° schmelzenden Körper die Formeln 1a bezw. 2a zuerteilen, da er bei der Verseifung leicht in Phenylmethyluracil übergeht, und dem bei 125° schmelzenden die Formeln 1b oder 2b.

Nicht undenkbar, wenngleich unwahrscheinlich ist für den bei 125° schmelzenden Körper auch die schon

von Behrend[1] für den aus Phenylharnstoff und Acetessigester gewonnenen Körper discutierte Formel:



Für das flüssige Isomere kommt auch noch die Formel



in Frage.

Eine sichere Entscheidung ist auf Grund des bisher vorliegenden Materials nicht möglich.

---

[1]) Ann. **233**, 4.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1. Darstellung von Aminocrotonsäureester.

Das Präparat wurde nach dem von Collie[1] und den von Konrad und Epstein[2] veröffentlichten Angaben ohne wesentliche Aenderungen hergestellt.

2. Darstellung von Phenylisocyanat.

Dieselbe erfolgt nach der von Goldschmidt[3] angegebenen Methode aus Phenylurethan durch Abspaltung von Alkohol mit Hülfe von Phosphorpentoxyd

$$CO<\begin{matrix}NH\,.\,C_6\,H_5\\O\,.\,C_2\,H_5\end{matrix} = CO\,.\,N\,.\,C_6\,H_5 + C_2\,H_5\,.\,OH.$$

I. Darstellung der Kondensationsprodukte aus Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester von der Formel $C_{13}\,H_{16}\,N_2\,O_3$.

1. Darstellung des bei 120—125° schmelzenden Körpers.

Zur Kondensation werden 10 g Phenylisocyanat und 12 g Aminocrotonsäureester in den gleichen Ge-

[1]) Ann. **226**, 320.
[2]) Ber. **20**, 3052.
[3]) Ber. **25**, 2578.

wichtsmengen, also 10 g bezw. 12 g wasserfreiem Aether gelöst und diese Lösungen in einer Kochflasche zusammengebracht. Nach der Gleichung:

$$C_6 H_{11} NO_2 + C_7 H_5 NO = C_{13} H_{16} N_2 O_3$$

berechnen sich für 10 g Ester 10,8 g Phenylisocyanat.

Von Aminocrotonsäureester wird ein geringer Ueberschuss verwandt, um eine Bildung von Diphenylharnstoff aus Phenylisocyanat durch hinzutretende Feuchtigkeit zu verhindern, weil derselbe sich seiner Schwerlöslichkeit halber schwer von den übrigen Produkten trennen lässt.

Nach einigen Stunden ruhigen Stehenlassens scheidet sich eine grössere Menge von Krystallen in sternförmig gruppierten Nadeln ab. Um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen — das Gemisch riecht jetzt noch nach Phenylisocyanat — wird das Reaktionsgemisch noch etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, welcher durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist, gekocht. Hierbei lösen sich die anfangs abgeschiedenen Krystalle nur zum geringsten Teile wieder auf.

Zweckmässig erst nach längerem Stehen — etwa zwei Tage — werden die ausgeschiedenen Krystallnadeln abfiltriert und mit Aether ausgewaschen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt zwischen 120 und 125° und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht wesentlich verändert.

Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt etwa 50% der berechneten Menge des zu erwartenden Additionsporduktes.

Das Filtrat wird durch Abdestillieren von Aether concentriert, wieder einige Tage bei Seite gestellt und eine weitere Abscheidung von Krystallen abgewartet.

Das Filtrat von dieser etwaigen zweiten Krystallisation dient nun zu

2. Darstellung des bei 80—90° schmelzenden Körpers.

Nach vollständigem Abdestillieren des Aethers, bleibt eine gelbe, ölige, lichtbrechende Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten beim Berühren sofort krystallinisch erstarrt.

Die Menge dieses Rückstandes stellt die andere Hälfte des Additionsproduktes dar, zuzüglich des Ueberschusses von Aminocrotonsäureester.

Um hieraus den bei 80—90° schmelzenden Körper rein darzustellen, verfährt man folgendermassen:

Die halbfeste, ein gelbes Oel eingeschlossen haltende Krystallmasse wird mit ganz wenig Aether versetzt und hieraus durch Absaugen ein geringer Teil als fester krystallinischer Körper erhalten. Dieser lässt sich aus Petroläther ziemlich leicht umkrystallisieren, wobei dann die hier sich etwa noch findenden Reste des bei 120—125° schmelzenden Körpers ungelöst zurückbleiben.

Das ätherische Filtrat wird durch Destillation und Abdunsten im Exsiaccor vollständig vom Aether getrennt.

Zur Reinigung des halbfesten Rückstandes wird derselbe mit Petroläther in der Wärme behandelt, worin sich der im Ueberschuss angewandte Aminocrotonsäureester leicht löst, während der darin schwer

lösliche, bei 80—90° schmelzende Körper nach dem Erkalten sofort wieder herausfällt.

Dieses Auskochen wird so oft wiederholt, bis nur noch eine geringe Menge der beim Erwärmen wieder zu einem gelben Oele verflüssigten Masse zurückgeblieben ist. Die noch heiss vereinigten Petroläther-Auszüge werden durch Abdestillieren von Petroläther stark concentriert und die heisse Lösung von einem etwa abgeschiedenen helleren Oele vorsichtig abgegossen und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Die beim Erkalten bald herauskommenden, zu Büscheln zusammengewachsenen Krystallblättchen schmelzen zwischen 80—90°. Ein Umkrystallisieren dieser nunmehr farblosen Krystalle ändert den Schmelzpunkt nicht weiter.

Es werden auf diese Weise, einschliesslich des anfangs durch Absaugen mit wenig Aether und Umkrystallisieren aus Petroläther gewonnenen Anteiles, nur etwa 50% des halbfesten Rohproduktes in krystallinischem Zustande erhalten.

Alle bei der Reinigung abfallenden Oele enthalten noch viel von dieser Substanz, deren Gewinnung in reinem Zustande nicht möglich ist. Man verarbeitet diese Reste daher zwecksmässig auf Phenylmethyluracil, wie gleich gezeigt werden soll.

III. Darstellung des Phenylmethyluracils.

($C_{11}H_{10}N_2O_2$).

Bei den ersten Versuchen zur Kondensation von Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester gelangte ich

noch nicht zur Kenntnis des bei 80 – 90 ° schmelzenden Körpers.

In dem Glauben, es mit einem einheitlichen Additionsprodukte zu thun zu haben, dunstete ich, zwecks Reinigung desselben, aus dem Reaktionsgemische den Aether ab und löste die klebrige, ein gelbes Oel eingeschlossen haltende, krystallinische Masse in einer möglichst geringen Menge heissem Alkohol auf. Da aus dieser gesättigten Lösung beim Erkalten nur eine geringe Menge reiner Krystalle herauskam, wurde die Lösung durch allmähliches Zusetzen von heissem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade soweit verdünnt, bis eine bleibende Trübung entstand. Aus dieser stark wässerigen Lösung kamen beim Erkalten Krystalle heraus, welche den zwischen 120—125 ° schmelzenden Körper darstellten.

Da die Ausbeute nur 50 % der erwarteten betrug, und da sich aus dem Filtrate durch weiteres Verdünnen mit Wasser nichts weiter abscheiden liess, musste in diesem wohl ein in Wasser löslicher Körper vorhanden sein.

Das Filtrat wurde daher zur Trockne eingedampft und der verbleibende feste Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Ich erhielt einen in Wasser löslichen, jedoch in Aether unlöslichen Körper vom Schmp. 240 –246 °. Die Substanz war in Kalilauge und Ammoniak löslich und daraus durch Ansäuern mit Salzsäure unverändert wieder zu erhalten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Phenylmethyluracils $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Da der Körper in Aether unlöslich ist, konnte er nicht wohl bei der Kondensation durch spontane Alkoholabspaltung aus Phenyluramidocrotonsäureester entstanden sein, sondern musste sich erst beim Eindampfen der alkoholisch-wässerigen Lösung durch Verseifung gebildet haben. Da es nun nicht möglich war, den bei 120—125° schmelzenden Körper durch irgend welche Mittel in jenen hochschmelzenden Körper überzuführen, so war aus diesen Beobachtungen zu schliessen, dass das Kondensationsprodukt ausser dem bei 120—125° schmelzenden Ester noch eine in Aether leicht lösliche Substanz enthält und dass diese allein zu Phenylmethyluracil verseift werden kann.

Ein weiterer Versuch zeigte, dass nach dem Auskrystallisieren des bei 120—125° schmelzenden Körpers aus der ätherischen Lösung des Kondensationsproduktes das vom Aether befreite Filtrat beim Behandeln mit kochendem Wasser jenen hochschmelzenden Körper giebt. Hiernach gelang es denn auch, nach verschiedenen vergeblichen Versuchen aus jenem Filtrat den bei 80—90° schmelzenden Körper zu isolieren.

Um aus dieser Substanz Phenylmethyluracil zu gewinnen, verfährt man folgendermassen:

Dieselbe wird in Alkohol aufgelöst und mit möglichst wenig kochendem Wasser versetzt. Die beim Verdünnen mit Wasser milchig getrübte Lösung wird nun auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit zunächst in eine ölige und eine wässerige Schicht trennt. Das Erhitzen wird dann so lange fortgesetzt, bis die ölige Schicht vollständig verschwunden

ist und auf weiteren Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entsteht.

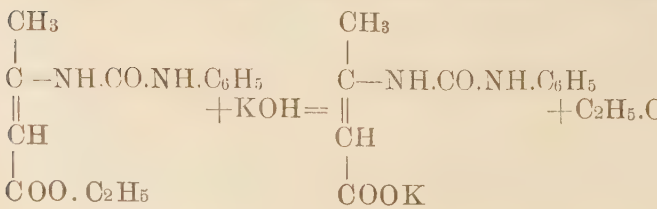
Nach diesem mehrere Stunden dauernden Erhitzen scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird nach etwa 12 Stunden abgesaugt, mit Aether ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

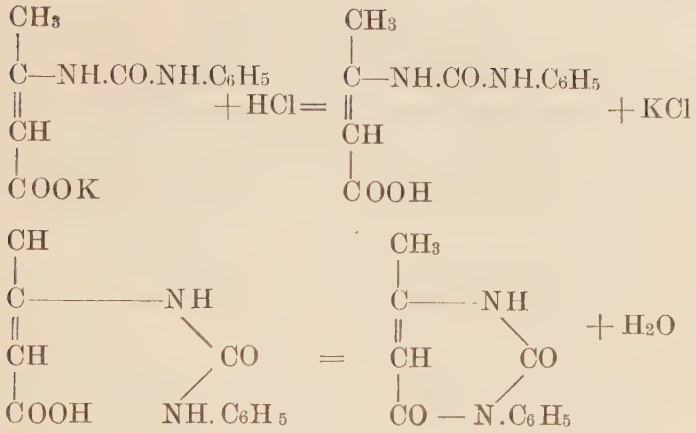
Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 240—246°.

Sollen die bei der Reinigung des bei 80—90° schmelzenden Körpers zurückgebliebenen Oelreste verarbeitet werden zur Gewinnung von Phenylmethyluracil, so werden dieselben ebenfalls in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser, wie oben, am Rückflusskühler gekocht. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abfiltriert und durch Auswaschen mit Aether von den etwa noch anhaftenden öligen Rückständen befreit, um dann aus kochendem Wasser umkrystallisiert zu werden.

Die Darstellung des Phenylmethyluracils kann ebenso gut auch durch Digestion des bei 80—90° schmelzenden Körpers mit wässeriger Kalilauge erfolgen. Die erhaltene Lösung von phenyluraminocrotonsaurem Kali wird mit Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag von Phenylmethyluracil mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:





IV. Untersuchung des bei 120—125° schmelzenden Körpers.

Wie bereits gezeigt ist, löst sich der Körper leicht in Alkohol, er ist dagegen unlöslich bezw. sehr schwer löslich in fast allen anderen Lösungsmitteln, als Aethyläther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform.

Die gleichmässig ausgebildeten, farblosen Krystallnadeln ergaben bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

I. 0,1482 g Substanz gaben 0,3379 g CO_2 und 0,0945 g H_2O, entsprechend 62,18% C und 7,09% H.

II. 0,2065 g Substanz gaben 21,7 cc N bei 16° C und 752,5 mm Druck, entsprechend 12,13% N.

III. 0,2154 g Substanz gaben 0,1338 g H_2O, entsprechend 6,91% H.

IV. 0,1755 g Substanz gaben 17,3 cc N bei 9° und 767,5 mm Druck, entsprechend 11,98% N.

V. 0,2084 g Substanz gaben 0,4790 g CO_2 und 0,1305 g H_2O, entsprechend 62,69 % C und 6,90 % H.

VI. 0,2053 g Substanz gaben 19,7 cc N bei 11,5° und 766 mm Druck, entsprechend 11,53 % N.

VII. 0,2434 g Substanz gaben 24,3 cc N bei 13° und 765 mm Druck, entsprechend 11,87 % N.

VIII. 0,2468 g Substanz gaben 0,5716 g CO_2 und 0,1550 g H_2O, entsprechend 63,16 % C und 6,97 % H.

IX. 0,1939 g Substanz gaben 18,9 cc N bei 12° und 767 mm Druck, entsprechend 11,68 % N.

X. 0,21 g Substanz gaben 0,4823 g CO_2 und 0,1237 g H_2O, entsprechend 62,64 % C und 6,54 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	62,18	—	—	—	62,69	—	—	63,16	—	62,64 %
H	7,09	—	6,91	—	6,90	—	—	6,97	—	6,54 %
N	—	12,13	—	11,98	—	11,53	11,87	—	11,68	— %

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3$:

C	62,91 %
H	6,45 %
N	11,29 %
O	19,35 %
	100,00 %.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode ausgeführt. Als Lösungsmittel diente in diesem Falle absoluter, frisch über Natrium abdestillierter Alkohol.

Beobachtung I:

Alkohol	Substanz	Substanz in 100 T. Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Mol.-Gew. gefunden
14,90 gr	0,1053 gr	0,7066 gr	0,018°	(451,4)
„	0,2790	1,8724	0,076°	283,3
„	0,4439	2,9792	0,135°	253,8
„	0,5468	3,6684	0,165°	255,7

Beobachtung II:

15,40	0,1474	0,9571	0,047°	234,2
„	0,2923	1,8980	0,095°	229,8
„	0,4158	2,7000	0,137°	226,6
„	0,5164	3,3530	0,173°	222,9

Beobachtung III:

15,98	0,1434	0,8973	0,039°	264,6
„	0,2537	1,5876	0,069°	264,6
„	0,3606	2,2565	0,099°	262,1
„	0,4638	2,9024	0,126°	264,9
			Mittel =	251,1

Die Mol.-Gewichte sind nach der Formel $\frac{K.p}{t_1 - t}$ berechnet, wo p die in 100 gr Alkohol gelöste Substanz, $t_1 - t$ die Erhöhung des Siedepunktes und K die molekulare Siedepunkterhöhung für Alkohol = 11,5 bedeutet.

Das aus der Formel $C_{13} H_{16} N_2 O_3$ berechnete Molekulargewicht beträgt 248.

Gefunden wurde im Mittel aus Beobachtung 1 : 264,2
2 : 228,3
3 : 264,0
Gesamtmittel : 251,1

1. Die Einwirkung von Alkali auf den bei 120 bis 125° schmelzenden Körper.

a. in wässeriger Lösung.

Wässeriges Kali greift den Körper äusserst langsam an. Es wurden 1 gr Substanz mit etwa 1,0 g conc. Kalilauge = 0,30 g KOH (molekulare Menge = 0,23 g KOH) versetzt, mit kochendem Wasser übergossen und Wasserdampf durchgetrieben.

In dem Destillate, welches darüber gehaltenes rotes Lakmuspapier blau färbte, waren Anilin und Ammoniak nachweisbar.

In der Kochflasche zurückgeblieben waren 0,5 g unveränderte Substanz, welche abfiltriert und nochmals in der gleichen Weise behandelt wurde.

Der Erfolg war derselbe. Es war wieder nur die Hälfte der angewandten Substanz zersetzt und im Destillate war ebenfalls Anilin und Ammoniak nachzuweisen.

Aus dem alkalischen Filtrate konnte durch Salzsäure nichts ausgefällt werden, Phenylmethyluracil war demnach nicht entstanden.

Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-HN.CO.NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array} + 4\,KOH + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,K_2CO_3 + NH_3 + NH_2.C_6H_5 + C_2H_5.OH$$

b. Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung.

Ebenso wie der von R. Behrend[1] aus Phenylharnstoff und Acetessigester hergestellte Körper von

[1]) Ann. **233**, 4.

der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_3$ von wässerigem Kali nur sehr langsam angegriffen, dagegen von alkoholischem Kali leicht zersetzt wird, so ist auch hier die Einwirkung von alkoholischem Kali eine viel energischere.

Die Substanz wurde in 10 prozentiger alkoholischer Kalilauge gelöst; es schieden sich schon in der Kälte nach etwa 12 Stunden feine weisse Nadeln ab, deren Lösung in Wasser auf Zusatz von Salzsäure starke Kohlensäureentwicklung zeigte, und welche also aus Kaliumcarbonat bestanden.

Durch diese weingeistige, alkalische Lösung wurde nun Wasserdampf geleitet und die ersten Destillationsanteile in Salzsäure aufgefangen; hierin wurde nachher Ammoniak nachgewiesen. Der übrige Teil des Destillates zeigte mit Chlorkalk die Anilinreaktion. Aceton war nicht nachzuweisen. Die rotgelb gewordene klare Flüssigkeit im Destillationskolben wurde eingedampft und der Rückstand mit warmem Alkohol extrahiert. Der hierin unlösliche Rückstand war kohlensaures Kali. Aus dem alkoholischen Filtrate waren auch durch Einengen der Flüssigkeit keine Krystalle herauszubringen.

Bei einem anderen Versuche wurden 1,0 g metallisches Natrium in etwa 30 cc absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung 1 g Substanz zugesetzt. Diese Lösung wurde dann etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Es trat sehr bald ein starker Ammoniakgeruch auf und aus der farblos bleibenden Flüssigkeit schied sich ein weisser Niederschlag ab, bestehend aus kohlensaurem Natrium. Die Menge desselben betrug 0,65 (bei Abspaltung von einem Molekül CO_2 hätten 1,1 g entstehen müssen).

Durch das Filtrat wurde Wasserdampf getrieben und zwei Destillate aufgefangen, welche stark alkalisch reagierten und nach Ammoniak rochen. In beiden entstand auf Zusatz von Chlorkalklösung eine kräftige, blauviolette Färbung, die charakteristische Anilinreaktion; ebenso im Destillationsrückstand. In diesem entstand auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag; eine Verseifung des Körpers zu Phenylmethyluracil war also auch hier nicht eingetreten.

Demnach wird der Körper beim Behandeln mit überschüssigem Alkali in alkoholischer Lösung leicht und vollständig aufgespalten. Als Zersetzungsprodukte konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden: Kohlensäure, Ammoniak und Anilin, ausserdem entsteht zweifellos Aceton und Alkohol (s. Gleichung oben).

1. Die Einwirkung von conc. Salzsäure auf den bei 120—125° schmelzenden Körper.

Da es nahe lag, dass die aus Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester erhaltenen Kondensationsprodukte, wie das isomere von Behrend aus Phenylharnstoff und Acetessigester erhaltene Produkt, bei der Spaltung mit Salzsäure-Phenylurethan liefern würden (vergl. Einleitung), so stellte ich diese Versuche analog der von Behrend gemachten Angaben an.

Es wurden 0,5 g Substanz in einem kleinen Kölbchen mit etwa 3 cc conc. Salzsäure übergossen, erhitzt und das Destillat unter Zwischenschaltung einer kleinen Wasser-Waschflasche aufgefangen und zunächst in Barytwasser eingeleitet. Der sofort entstehende Niederschlag bewies

eine ziemlich starke Kohlensäureentwickelung. In dem aufgefangenen Destillate liess sich mittelst salzsauren Hydroxylamins und conc. Sodalösung Aceton als Acetoxim nicht nachweisen. Auch eine Abscheidung von Phenylurethan konnte nicht beobachtet werden.

Dagegen war in dem Destillationsrückstande durch Chlorkalk Anilin, sowie durch Platinchlorid und Kalilauge Ammoniak deutlich erkennbar.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches hatten sich im Destillationskölbchen in ganz geringer Menge Krystalle abgeschieden, welche in Alkali nicht löslich waren und deren Schmelzpunkt bei 233—235 ° lag. Dieselben dürften daher als Diphenylharnstoff angesehen werden können.

3. Die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf den bei 120 – 125 ° schmelzenden Körper.

Es wurden 5,0 g Substanz vorsichtig unter Abkühlung in 50,0 g conc. Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auflösten. Diese Lösung wurde dann in etwa 100,0 g Wasser eingerührt, welches zur Vermeidung von zu hoher Erhitzung in eine Kältemischung gestellt war.

Es entstand dabei ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher mit Wasser gut ausgewaschen, nach dem Trocknen 4,0 g wog. Die Ausbeute betrug also 80 % des Gewichtes der angewandten Substanz.

Dieses mit Schwefelsäure erhaltene Produkt ist in Aethyläther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform

leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und aus diesem allein umkrystallisierbar.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt des in sechsseitigen Prismen krystallisierenden Körpers bei 54—55 °. Wie sich später herausstellte, ist es jedoch zweckmässig, den Körper vorher in Petroläther zu lösen. Es bleibt dabei eine geringe Menge eines amorphen, grauweissen Rückstandes, dessen Schmelzpunkt unbestimmbar war, zurück.

Da das Produkt aus Petroläther nur sehr schwer wieder auskrystallisiert, so muss letzterer abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Der Schmelzpunkt liegt jetzt etwas höher, nämlich bei 56—57,5 °.

Beide Präparate, das bei 54—55 ° schmelzende, wie das durch Petroläther gereinigte bei 56—57,5 ° schmelzende wurden der Elementaranalyse unterworfen, auch wurde versucht, die Molekulargewichte durch die Siedepunktserhöhungen zu ermitteln.

Die Analyse des bei 54—55 ° schmelzenden Körpers gab folgende Resultate:

I. 0,1848 g Substanz gaben 0,4219 g CO_2 und 0,1120 g H_2O, entsprechend 62,26 % C und 6,73 % H.

II. 0,1856 g Substanz gaben 9,85 cc N bei 12 ° C und 744 mm Druck, entsprechend 6,16 % N.

III. 0,1853 g Substanz gaben 0,4228 g CO_2 und 0,1046 g H_2O, entsprechend 62,23 % C und 6,27 % H.

IV. 0,1852 g Substanz gaben 9,7 cc N bei 12 ° und 750 mm Druck, entsprechend 6,13 % N.

Die Analyse des bei 56—57,5° schmelzenden Körpers gab folgende Resultate:

V. 0,2222 g Substanz gaben 0,5067 g CO_2 und 0,1260 g H_2O, entsprechend 62,19 % C und 6,31 % H.

VI. 0,1828 g Substanz gaben 9,3 cc N bei 14° und 753 mm Druck, entsprechend 5,93 % N.

Aus diesen Zahlen wurde die Formel $C_{13}H_{15}NO_4$ berechnet.

Nach der Zusammenstellung obiger Werte ergiebt sich:

	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	62,26	—	62,23	—	62,19	—	%
H	6,73	—	6,27	—	6,31	—	„
N	—	6,16	—	6,13	—	5,93	„

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3$

C	62,66 %
H	6,02 „
N	5,62 „
O	25,70 „
	100,00 %

Die Molekulargewichtsbestimmung des bei 54—55° schmelzenden Präparates ergab folgendes:

Beobachtung I

Alkohol	Substanz	Substanz in 100 T Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Molekulargew. gefunden
16,13 gr	0,1193 gr	0,7396 gr	0,048°	177,2
„	0,2449	1,5182	0,079	221,0
„	0,3377	2,0936	0,110	216,9
„	0,4225	2,6193	0,146	206,3
			Im Mittel:	205,4

Die Molekulargewichte sind nach der Formel $\frac{K.p}{t_1 - t}$ berechnet, wo p die in 100 g Alkohol gelöste Substanz, $t_1 - t$ die Erhöhung des Siedepunktes und K die molekulare Siedepunktserhöhung für Alkohol = 11,5° bedeutet.

Beobachtung II über das bei 56—57,5° schmelzende Präparat:

Benzol	Substanz	Substanz in 100 T. Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Molekulargew. gefunden
16,62 gr	0,1086 gr	0,6534 gr	0,066°	264,3
„	0,2149 „	1,2930 „	0,162°	213,1
„	0,2940 „	1,7689 „	0,234°	201,8
			Im Mittel:	226,4

Die Molekulargewichte sind nach der Formel $\frac{K.p}{t_1 - t}$ berechnet, wo p die in 100 gr Benzol gelöste Substanz, $t_1 - t$ die Erhöhung des Siedepunktes und K die molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol = 26,7° bedeutet.

Beobachtung III:

Aether	Substanz v. Smp. 56—57,5°	Substanz in 100 T. Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Molekulargew. gefunden
14,04 gr	0,1189 gr	0,8468 gr	0,060°	297,8
„	0,2097 „	1,4935 „	0,117°	269,3
„	0,3035 „	2,1617 „	0,177°	254,7
„	0,3586 „	2,5541 „	0,207°	260,3
			Im Mittel:	270,5

Die Molekulargewichte sind nach der Formel $\frac{K.p}{t_1 - t}$ berechnet, wo p die in 100 gr Aether gelöste Substanz, $t_1 - t$ die Erhöhung des Siedepunktes und K die molekulare Siedepunktserhöhung für Aether = 21,1 bedeutet.

Aus den Analysen wurde die Formel $C_{13}H_{15}NO_4$ berechnet, wofür das Molekulargewicht 249 beträgt, eine Zahl, mit welcher die gefundenen Werte

Beobachtung	I	205,4
„	II	226,4
„	III	270,5
Gesamtmittel:		234,1

gut übereinstimmen.

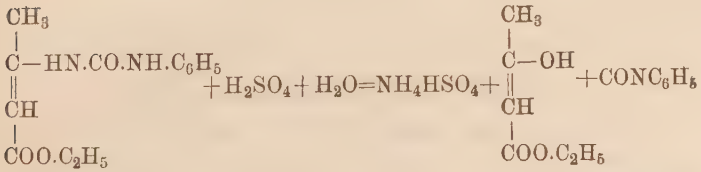
Die Entstehung lässt sich glatt formulieren:

$$C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O = C_{13}H_{15}NO_4 + NH_3$$

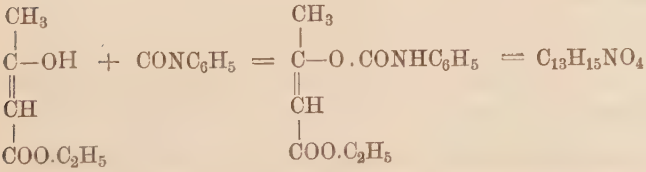
doch kann es sich hier keinesfalls um eine einfachere Ersetzung von Amid durch Hydroxyl oder von Imid durch Sauerstoff handeln. Der zweifellos komplizierte Mechanismus der Reaktion bleibt noch aufzuklären.

Möglicherweise entstehen zunächst Ammoniak, β-Oxycrotonsäureester und Phenylisocyanat, welche letzteren dann das Additionsprodukt $C_{13}H_{15}NO_4$ geben.

I.



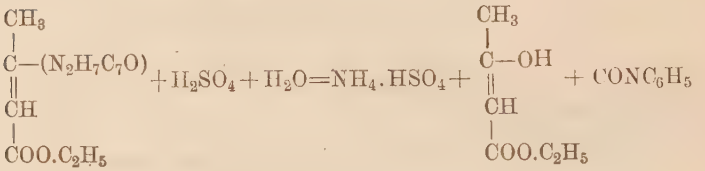
II.



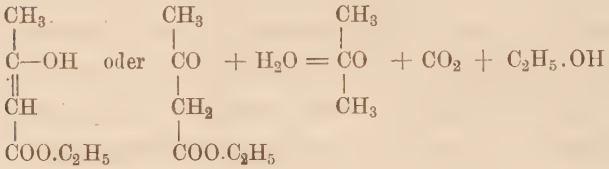
Die Reaktion würde dann analog der Spaltung des Isomeren aus Phenylharnstoff durch Salzsäure verlaufen, unter deren Produkten Phenylurethan auftritt, nur dass

in diesem Falle der zunächst gebildete Oxycrotonsäureester oder Acetessigester durch weitere Zersetzung Alkohol liefert, der sich mit dem Phenylisocyanat verbindet.

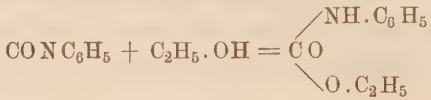
I.



II.



III.



4. Die Einwirkung höherer Temperaturen auf den bei 120—125° schmelzenden Körper.

Die Versuche, diesen Körper durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in Phenylmethyluracil überzuführen, misslangen vollständig.

Beim Erhitzen im Oelbade bis auf 230° bildete sich eine dunkelgelbe, ölige Masse, welche Krystalle eingeschlossen hielt, die in Alkohol unlöslich waren und nach Absaugen und Auswaschen erst oberhalb 300° schmolzen.

Beim Erhitzen bis auf 170° bildete sich wieder eine ölige, aber hellere Masse, die ebenfalls Krystalle

eingeschlossen hielt, deren Schmelzpunkt auch oberhalb 300° lag.

Dieses Produkt ist zum Teil in Kalilauge löslich und beim Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag. Der Schmelzpunkt liess sich nicht ermitteln, da bei 260° Dunkelfärbung bezw. Zersetzung eintrat.

V. Untersuchung des bei 80—90° schmelzenden Körpers.

Eine ausgesprochene Krystallform hat dieser aus Petroläther-Lösung krystallisierte Körper nicht. Die farblosen, unregelmässigen Krystallblättchen sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Petroläther und aus diesem allein umkrystallisierbar.

Die Elementaranalyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

I. 0,1783 g Substanz gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1135 g H_2O, entsprechend 61,93 % C und 7,07 OH.

II. 0,1993 g Substanz gaben 19,7 cc N bei 17° und 749 mm Druck, entsprechend 11,30 % N.

III. 0,2044 g Substanz gaben 0,4654 g CO_2 und 0,1262 g H_2O, entsprechend 62,09 % C und 6,86 % H.

IV. 0,2090 g Substanz gaben 20,7 cc N bei 13° und 744 mm Druck, entsprechend 11,45 % N.

V. 0,2091 g Substanz gaben 0,4801 g CO_2 und 0,1319 g H_2O, entsprechend 62,61 % C und 7,01 % H.

VI. 0,1916 g Substanz gaben 18,8 cc N bei 15° und 754 mm Druck, entsprechend 11,40 % N.

VII. 0,2066 gr Substanz gaben 20,3 cc N bei 17 ° und 760 mm Druck, entsprechend 11,41 % N.

VIII. 0,2163 g Substanz gaben 0,4962 g CO_2 und 0,1293 g H_2O, entsprechend 62,56 % C und 6,64 % H.

IX. 0,2273 g Substanz gaben 0,5222 g CO_2 und 0,1422 g H_2O, entsprechend 62,65 % C und 6,95 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	61,93	—	62,09	—	62,61	—	—	62,56	62,65 %
H	7,07	—	6,86	—	7,01	—	—	6,64	6,95 „
N	—	11,30	—	11,45	—	11,40	11,41	—	— „

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3$:

C	62,91 %
H	6,45 „
N	11,29 „
O	19,35 „
	100,00 %

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde gefunden bei

Beobachtung I

Alkohol	Substanz	Substanz in 100 T. Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Mol.-Gew. gefunden
15,32 gr	0,1468 gr	0,9582 gr	0,045 °	244,9
„	0,2591 „	1,6912 „	0,067 °	290,3
„	0,3642 „	2,3773 „	0,101 °	270,7
„	0,4570 „	2,9830 „	0,135 °	254,1
			Im Mittel	265,0

Beobachtung II

15,95 gr	0,1419 gr	0,8897 gr	0,038 °	271,9
„	0,2587 „	1,6219 „	0,059 °	316,1
„	0,3406 „	2,1354 „	0,091 °	269,9
„	0,4144 „	2,5981 „	0,110 °	271,6
			Im Mittel	282,4

Gesamtmittel 273,7

für $C_{13}H_{16}N_2O_3$ berechnetes Mol.-Gew. 248.

Wie aus vorstehenden Zusammenstellungen ersichtlich ist, hat das Ergebnis der Elementaranalyse, wie dasjenige der Molekulargewichtsbestimmungen annähernd die gleichen Werte ergeben, welche für den bei 120—125 ° schmelzenden Körper gefunden sind.

Der Beweis, dass also zwei isomere Verbindungen der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_3$ durch Kondensation von Phenylisocyanat und Aminocrotonsäureester entstehen, dürfte dadurch wohl erbracht sein.

1. Die Einwirkung von kochendem Wasser bezw. Wasserdampf auf den bei 80—90 ° schmelzenden Körper ist bereits eingehend bei der Darstellung des Phenylmethyluracils besprochen worden.

Während der bei 120—125 ° schmelzende Körper durch kochendes Wasser keinerlei Veränderung erleidet, wird die isomere Verbindung dadurch zu Phenylmethyluracil verseift.

Das gleiche Verhalten wird beobachtet bei der

2. Einwirkung von Alkali

a. in wässeriger Lösung.

Wie ebenfalls schon beschrieben, wird der bei 80—90 ° schmelzende Ester durch Digestion mit wässeriger

Kalilauge als phenyluraminocrotonsaures Kali in Lösung gebracht und aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure als Phenylmethyluracil ausgefällt.

Die Verseifung mit wässerigem Alkali geht beim Erwärmen leicht vor sich. Die Lösung färbt sich dabei gelblich und es tritt ein ganz schwacher Ammoniakgeruch auf. Leitet man Wasserdampf durch die Lösung, so sind in dem Destillate durch Chlorkalklösung Spuren von Anilin und nach dem Eindampfen der alkalischen Lösung zur Trockne im Rückstande durch Salzsäure und Barytwasser eine geringe Kohlensäureentwickelung nachweisbar.

Die Hauptmenge des Körpers wird also in Phenylmethyluracil übergeführt, während ein ganz kleiner Teil, vielleicht nur die zweifellos noch vorhandenen Mengen des bei 125 ° schmelzenden Isomeren, tiefergehende Zersetzung erleidet, in Ammoniak, Anilin und Kohlensäure.

2b. Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung:

Zur Beobachtung derselben wurde 1,0 g metallisches Natrium in 40 cc über Natrium abdestilliertem absolutem Alkohol gelöst und in diese Natriumäthylatlösung 1,0 g Substanz eingetragen. Die Lösung wurde nun unter Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit etwa vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es trat bald Gelbfärbung ein und ein geringer Niederschlag machte die Flüssigkeit trübe. Darübergehaltenes rotes Lakmuspapier wurde gebläut, doch war durch den Geruch noch kein Ammoniak wahrnehmbar.

Der abfiltrierte Niederschlag löste sich in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung vollständig auf, bestand also aus Soda.

Durch das Filtrat hiervon wurde nun Wasserdampf getrieben und das Destillat unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers aufgefangen.

Beim Ueberschichten einer Chlorkalklösung mit dem alkalisch reagierenden Destillate entstand eine deutliche, aber nur geringe blauviolette Zone, während sich die darüber stehende Flüssigkeit grün färbte.

Der Destillationsrückstand wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentriert, eine unbedeutende flockige Trübung abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert.

Hierbei entstand ein starker, weisser Niederschlag, welcher in Alkali löslich war und durch Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Das Gewicht des Niederschlages betrug 0,45 g, welchem noch der in Lösung gebliebene Teil hinzuzurechnen ist. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 240—246 °. Die angewandte Substanz war demnach zum grössten Teil zu Phenylmethyluracil verseift.

Die Verseifung verläuft also ebenso wie mit wässerigem Kali.

Dass keine absolute Trennung der beiden Isomeren erreicht wurde, gewinnt auch durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit, indem man annehmen kann, dass bei der Einwirkung von Alkali, sowohl in wässeriger, wie alkoholischer Lösung, eben nur beigemengte Teile der isomeren, bei 120—125 ° schmelzenden Verbindung, diese tiefergehende Zersetzung erlitten haben, während der reine Körper verseift ist.

3. Die Einwirkung von conc. Salzsäure auf den bei 80—90° schmelzenden Körper.

Dieselbe wurde in genau derselben Weise eingeleitet, wie bei dem isomeren, höher schmelzenden Körper (s. S. 28). Der Verlauf war in allen seinen Erscheinungen vollständig derselbe.

Es wurde eine ziemlich starke Kohlensäureentwicklung beobachtet und als weitere Zersetzungsprodukte Ammoniak und Anilin deutlich nachgewiesen.

Auch dieser Körper unterscheidet sich von der dritten isomeren von Behrend erhaltenen Verbindung ebenfalls mit dadurch, dass bei der Einwirkung von Salzsäure kein Phenylurethan entsteht.

4. Die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf den bei 80—90° schmelzenden Körper.

Dieselbe lässt die bei 56—57,5° schmelzende Verbindung, welche aus dem bei 120—125° schmelzenden Körper erhalten wurde, nicht entstehen.

Aus 1,0 g Substanz wurde bei gleichem Verfahren ein rötlicher Niederschlag erhalten, welcher ungefähr 0,1 g betrug, bei 50° anfing zu schmelzen und erst bei 150° vollständig geschmolzen war. Es war also kein einheitliches Produkt entstanden und die Ausbeute zu gering, um dasselbe einer eingehenden Untersuchung unterziehen zu können. Jedenfalls wird der bei 80—90° schmelzende Körper durch conc. Schwefelsäure in ganz anderer Weise verändert und erleidet tiefer gehende Zersetzungen, deren Produkte noch nicht festgestellt wurden.

VI. Vergleichende Untersuchungen des von R. Behrend dargestellten isomeren Kondensationsproduktes aus Phenylharnstoff mit Acetessigester.

Ein mehrstündiges Erhitzen mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade verändert den dickflüssigen, öligen Körper nicht, führt also nicht zur Bildung von Phenylmethyluracil, wie bei dem Körper vom Schmp. 80—90 °.

Nach den Angaben von Behrend[1] entstehen bei der Behandlung mit Alkali Kohlensäure, Ammoniak, Aceton, Alkohol und Anilin und bei der Einwirkung von conc. Salzsäure, ausser diesen Spaltungsprodukten, noch Phenylurethan.

Durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure — Auflösen in derselben und Verdünnen dieser Lösung mit Wasser — wird der Körper anscheinend nicht verändert. Es scheidet sich dabei wieder ein gelbes Oel ab, welches noch nicht weiter untersucht wurde. Der bei 56—57,5 ° schmelzende Körper konnte nicht gewonnen werden.

Die drei Isomeren unterscheiden sich, abgesehen von Aggregatzustand und Schmelzpunkt, scharf durch folgende Reaktionen.

Nur das ölige Produkt aus Phenylharnstoff und Acetessigester liefert mit conc. Salzsäure Phenylurethan.

Nur das bei 125 ° schmelzende Isomere giebt mit conc. Schwefelsäure den Körper $C_{13}H_{15}NO_4$ vom Smp. 56 °.

---

[1]) Siehe theoretischer Teil, Seite 13.

Nur das bei 80—90° schmelzende Isomere geht bei der Verseifung in Phenylmethyluracil über.

VII. Untersuchung des Phenylmethyluracils $C_{11}H_{10}N_2O_3$.

Wie aus der angegebenen Darstellungsweise hervorgeht, ist dieser Körper im Gegensatz zu der Muttersubstanz unlöslich in Aether, viel schwerer in Alkohol löslich als jene und ferner löslich in kochendem Wasser, aus welchem er sich am bequemsten umkrystallisieren lässt. Er ist ferner löslich in Alkali und daraus durch Säuren wieder fällbar.

Das Phenylmethyluracil krystallisiert in farblosen, durchsichtigen Blättchen von unregelmässiger, splitteriger Gestalt, deren Schmelzpunkt zwischen 240 und 246° liegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1906 g Substanz gaben 0,4527 g CO_2 und 0,0918 g H_2O, entsprechend 64,77 % C und 5,35 % H.

II. 0,1719 g Substanz gaben bei 11° und 751 mm Druck 20,9 ccm N, entsprechend 14,32 % N.

III. 0,1876 g Substanz gaben 0,4454 g CO_2 und 0,0889 g H_2O, entsprechend 64,75 % C und 5,26 % H.

IV. 0,2395 g Substanz gaben bei 11° und 768,5 mm Druck 27,7 cc N, entsprechend 13,93 % H.

V. 0,1831 g Substanz gaben 0,4360 g CO_2 und 0,0885 g H_2O, entsprechend 64,94 % C und 5,37 % H.

VI. 0,1888 g Substanz gaben bei 11,5° und 767 mm Druck 22,1 ccm N, entsprechend 14,05 % N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	64,77	—	64,75	—	64,94	—
H	5,35	—	5,26	—	5,37	—
N	—	14,32	—	13,93	—	14,05
O	—	—	—	—	—	—

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:

C	65,35 %
H	4,95 „
N	13,86 „
O	15,84 „
	100,00 %

Hannover, organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Hannover ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Behrend, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszuprechen.

Rostock, im Dezember 1899.

Der Verfasser.